

# Struktur und Magnetismus stabiler Radikalkation-Salze: N,N'-Diethylchinoxalinium Tetraphenylborat im Vergleich mit Pyrazinium- und Phenazinium-Analogen

Structure and Magnetism of Stable Cation Radical Salts:  
N,N'-Diethylquinoxalinium Tetraphenylborate as Compared with  
Pyrazinium and Phenazinium Analogues

H.-D. Hausen<sup>a</sup>, Wolfgang Kaim<sup>a,\*</sup>, Andreas Schulz<sup>a</sup> und Eberhard Roth<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

<sup>b</sup> C.E.A.-C.E.N. Grenoble, DRF-G/Service de Physique, 85 X, F-38041 Grenoble Cedex

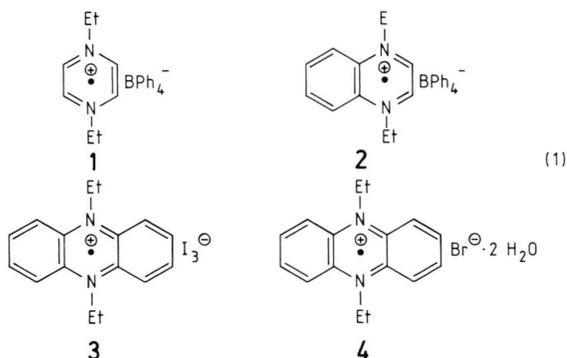
Z. Naturforsch. **44b**, 1233–1238 (1989); eingegangen am 27. April 1989

Heterocycles, Radical Cations, Structure, Magnetism, ESR Spectra

Crystal and molecular structure analysis of N,N'-diethylquinoxalinium tetraphenylborate shows a virtually planar quinoxaline ring with 11 conjugated  $\pi$  electrons and approximately antiperiplanar ethyl groups. In comparison with the benzo-analogous phenazinium systems and the de-benzo derivative N,N'-diethylpyrazinium cation, the quinoxalinium species adopts an intermediate position in terms of intra- and intermolecular structural features. In particular, increasing benzannellation seems to favour a cation/anion approach for electrostatic reasons whereas the N–C bonds to the hyperconjugatively charge delocalizing alkyl groups increase due to peri interactions. Solid state magnetic and ESR measurements are compatible with the crystallographically determined structure.

Das heterocyclische Ringsystem des Chinoxalins, des 1,4-Diazanaphthalins [1], ist aus mehreren Gründen von Interesse. Chinoxaline sind leicht und in großer Variationsbreite durch Kondensation aus zu meist wohlfeilen Ausgangsmaterialien ( $\alpha$ -Dicarbonyl-Verbindungen, *o*-Phenylendiamine) zugänglich [1], sowohl Antibiotika [2] als auch die Flavine (Isoalloxazin-Tricyclus) [3, 4] enthalten dieses Ringsystem. Als 1,4-Diazin-Derivate [5] zeigen Chinoxaline zweistufiges Einelektronen-Redoxverhalten [6], besonders in Gegenwart von Elektrophilen; verwendet wurden solche Systeme bereits in der Farbbleichphotographie [7] und als Polymerisationsstarter [8]. Stabile Radikalzwischenstufen N,N'-diprotonierter [9], -dialkylierter [10] und -dimetallierter Chinoxaline [11] sind ESR-spektroskopisch in Lösung und elektrochemisch untersucht worden. Wir berichten hier über die erste Molekül- und Kristallstrukturuntersuchung sowie über Festkörper-ESR- und magnetische Messungen eines stabilen Radikalkationensalzes **2**.

Strukturen der benz-analogen Radikalkation-Salze N,N'-Diethylpyrazinium-Tetraphenylborat (**1**) [12] und N,N'-Diethylphenazinium-Triiodid (**3**) [13]



sowie -Bromid-Dihydrat (**4**) [14] sind bekannt, ein Vergleich von **1–4** soll Aufschluß über die Auswirkungen unterschiedlicher Redoxpotentiale [10] und verschieden ausgeprägter  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation auf die intra- und intermolekularen Strukturverhältnisse liefern.

## Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **2** wurde auf kürzlich beschriebenem Wege [10] durch kontrollierte Reduktion des N,N'-Diethylchinoxalinium Bis(tetrafluoroborats) mit Iodid in Acetonitril und anschließende Ausfällung mit Tetraphenylborat hergestellt. Einkristalle wur-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Kaim.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Intensitätsmessung. (In dieser und den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.)

Summenformel	BC <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> (pm)	895,8(2)
<i>b</i> (pm)	1494,3(3)
<i>c</i> (pm)	2122,3(4)
$\beta$ (°)	90,58(2)
<i>V</i> (pm <sup>3</sup> × 10 <sup>-6</sup> )	2840,6(9)
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	507,5
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{(röntg.)}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,19
$\mu$ (MoK $\alpha_1$ ) (cm <sup>-1</sup> )	0,84
Kristallabmessungen (cm)	0,01 × 0,03 × 0,08
Meßbereich	2° < 2 $\theta$ < 50°
<i>N<sub>m</sub></i>	5017
<i>N<sub>o</sub></i>	3218
<i>R<sub>1</sub></i>	0,051
<i>R<sub>2</sub></i>	0,041
<i>N<sub>m</sub></i> Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	
<i>N<sub>o</sub></i> Zahl der beobachteten Reflexe; Reflexe mit <i>I</i> < 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) wurden als nicht beobachtet gewertet	
$R_1 = \frac{\sum  F_o  - \sum  F_c }{\sum  F_o }$	
$R_2 = \frac{[\sum w( F_o  -  F_c )^2]^{1/2}}{\sum w F_o ^2}^{1/2}$	

den durch Abkühlen einer nahezu gesättigten Lösung in Acetonitril erhalten.

Kristalldaten und Angaben zur Tieftemperaturmessung bei *ca.* -110 °C sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programms SHELXS-86 [15], welches die Lagen sämtlicher Nicht-Wasserstoffatome lieferte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome konnten späteren Differenz-Fourier-Synthesen (bei *R* = 0,058) entnommen werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte für die Wasserstoffatome lediglich mit isotropen, für die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturparametern (jeweils volle Matrix). Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. II–IV zusammengestellt\*.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53829 und des Literaturzitats angefordert werden.

Zur Veranschaulichung der Struktur eines Ionenpaares und zur Atombenennung dient Abb. 1; Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

Die Kationen in **2** besitzen in erster Näherung ein nahezu ebenes heterocyclisches Ringsystem (Tab. IV), allerdings treten an der Verbindungsstelle der beiden Sechsringe (2:  $\omega$ ) wie auch vor allem längs der NN-Achse (2:  $\alpha$ ; Tab. IV: Diederwinkel  $\varphi$  D, E 4,4°) wahrnehmbare Abknickungen in Richtung auf eine Wannenkonformation auf (**2**). Hier

Tab. II. Ortsparameter (×10<sup>4</sup>) und isotrope Temperaturfaktoren (vor anisotroper Verfeinerung) der Nicht-Wasserstoffatome. (Der Parameter *U* des isotropen Temperaturfaktors  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$  ist in Einheiten von pm<sup>2</sup> angegeben.)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
N1	1285(2)	8023(1)	3230(1)	245(13)
N2	647(3)	7438(1)	4429(1)	297(14)
C1	2077(3)	8385(2)	3738(1)	214(14)
C2	3170(3)	9030(2)	3656(1)	305(17)
C3	3876(4)	9407(2)	4164(1)	424(19)
C4	3507(4)	9141(2)	4772(1)	393(19)
C5	2450(3)	8491(2)	4860(1)	361(18)
C6	1726(3)	8099(2)	4352(1)	208(14)
C7	168(3)	7437(2)	3337(1)	291(16)
C8	-145(3)	7142(2)	3920(1)	306(16)
C01	1624(4)	8300(2)	2580(1)	302(16)
C02	3019(4)	7861(2)	2327(2)	397(18)
C03	273(4)	7083(2)	5055(1)	470(21)
C04	-797(5)	7680(3)	5397(2)	555(23)
B	-2640(3)	4773(2)	3151(1)	207(16)
C11	-3320(3)	5577(2)	3590(1)	194(14)
C12	-3568(3)	6438(2)	3364(1)	251(15)
C13	-4066(3)	7134(2)	3741(1)	311(16)
C14	-4330(3)	6998(2)	4373(1)	369(18)
C15	-4048(4)	6157(2)	4623(1)	368(18)
C16	-3553(3)	5469(2)	4238(1)	262(15)
C21	-3139(3)	3772(2)	3397(1)	194(14)
C22	-4490(3)	3602(2)	3700(1)	219(14)
C23	-4976(3)	2741(2)	3842(1)	282(16)
C24	-4137(4)	2013(2)	3676(1)	318(17)
C25	-2784(4)	2148(2)	3383(1)	323(17)
C26	-2303(3)	3007(2)	3253(1)	291(16)
C31	-3230(3)	4824(2)	2416(1)	222(14)
C32	-4544(3)	5254(2)	2225(1)	247(15)
C33	-5036(3)	5281(2)	1602(1)	323(17)
C34	-4230(3)	4856(2)	1140(1)	339(17)
C35	-2958(4)	4397(2)	1307(1)	303(16)
C36	-2472(3)	4385(2)	1931(1)	289(16)
C41	-826(3)	4906(2)	3218(1)	216(14)
C42	77(3)	5301(2)	2765(1)	255(15)
C43	1583(3)	5496(2)	2877(1)	322(17)
C44	2242(3)	5307(2)	3448(1)	391(18)
C45	1385(3)	4915(2)	3911(1)	374(18)
C46	-99(3)	4719(2)	3794(1)	307(16)

N1–C01	147,4(3)	B–C11	164,2(4)	C31–C32	139,8(4)
C01–C02	151,5(5)	C11–C12	139,1(4)	C32–C33	138,9(4)
N1–C1	139,4(3)	C12–C13	138,8(4)	C33–C34	138,0(4)
N1–C7	135,1(4)	C13–C14	137,8(4)	C34–C35	137,3(4)
C1–C6	141,0(3)	C14–C15	138,7(4)	C35–C36	139,0(4)
C7–C8	134,6(4)	C15–C16	139,0(4)	C36–C31	140,2(4)
N2–C6	139,3(3)	C16–C11	140,1(4)	B–C41	164,2(4)
N2–C8	136,0(4)	B–C21	164,7(4)	C41–C42	139,4(4)
N2–C03	147,4(4)	C21–C22	140,0(4)	C42–C43	139,9(4)
C03–C04	150,2(6)	C22–C23	139,2(4)	C43–C44	137,3(4)
C1–C2	138,6(4)	C23–C24	137,1(4)	C44–C45	138,4(4)
C2–C3	136,5(4)	C24–C25	138,3(5)	C45–C46	138,2(4)
C3–C4	139,3(4)	C25–C26	138,3(4)	C46–C41	140,7(4)
C4–C5	137,1(5)	C26–C21	140,2(4)		
C5–C6	138,4(4)	B–C31	164,4(4)		
C1–N1–C01	120,4(2)	C11–B–C31	112,8(2)	C24–C25–C26	120,1(3)
C7–N1–C01	119,9(2)	C11–B–C41	103,6(2)	C25–C26–C21	123,0(3)
N1–C01–C02	112,9(2)	C21–B–C31	104,9(2)	B–C31–C32	124,0(2)
C1–N1–C7	119,6(2)	C21–B–C41	110,8(2)	B–C31–C36	121,5(2)
N1–C7–C8	121,8(3)	C31–B–C41	112,6(2)	C36–C31–C32	114,5(2)
C7–C8–N2	120,9(3)	B–C11–C12	122,7(2)	C31–C32–C33	123,2(2)
C8–N2–C6	119,6(2)	B–C11–C16	122,2(2)	C32–C33–C34	120,0(2)
N2–C6–C1	119,0(2)	C16–C11–C12	114,8(2)	C33–C34–C35	119,0(3)
C6–C1–N1	118,8(2)	C11–C12–C13	123,1(2)	C34–C35–C36	120,2(3)
C6–N2–C03	121,7(2)	C12–C13–C14	120,6(3)	C35–C36–C31	123,0(3)
C8–N2–C03	118,6(2)	C13–C14–C15	118,3(3)	B–C41–C42	124,9(2)
N2–C03–C04	111,9(3)	C14–C15–C16	120,2(3)	B–C41–C46	120,0(2)
N1–C1–C2	121,9(2)	C15–C16–C11	122,9(2)	C46–C41–C42	114,6(2)
C1–C2–C3	120,7(3)	B–C21–C22	123,3(2)	C41–C42–C43	122,4(2)
C2–C3–C4	120,1(3)	B–C21–C26	121,6(2)	C42–C43–C44	120,8(3)
C3–C4–C5	119,9(3)	C26–C21–C22	114,8(2)	C43–C44–C45	118,6(3)
C4–C5–C6	120,8(3)	C21–C22–C23	122,8(3)	C44–C45–C46	120,0(3)
C5–C6–N2	122,0(2)	C22–C23–C24	120,3(3)	C45–C46–C41	123,5(3)
C11–B–C21	112,4(2)	C23–C24–C25	119,0(3)		

Tab. III. Bindungslängen (pm) und -winkel (°).

Mittelwerte: CH-Bindungslängen (pm): 99 (93–108)  
 Bindungswinkel (°): CC[sp<sup>2</sup>]H 120 (116–122)  
 NC[sp<sup>3</sup>]H 107 (104–110)  
 NC[sp<sup>2</sup>]H 117 (116–117)

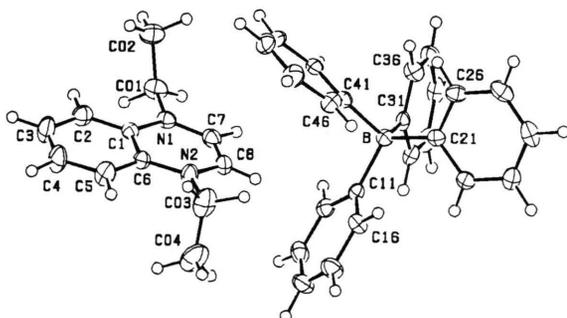
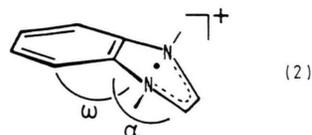


Abb. 1. N,N'-Diethylchinoxalium Tetraphenylborat **2**. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [34] verwendet.

macht sich bereits ein Phänomen bemerkbar, welches bei den zweifach reduzierten Formen, den (8 $\pi$ -)N,N'-Dihydroderivaten von 1,4-Diazinen [16, 17] und darunter insbesondere bei den biochemisch wichtigen Pterin- und Flavin-Derivaten sehr wichtig wird [18, 19].



Die Ethylgruppen nehmen – wie auch in Pyrazinium- [12] und Phenazinium-Analogen [13, 14] –

Tab. IV. Definition ausgewählter Ebenen<sup>a</sup>, Diederwinkel zwischen den Ebenen sowie Bindungs-Torsionswinkel<sup>b</sup>.

## Ebenen

- (A) C1\* (-3.6), C2\* (-3.2), C3\* (1.4), C4\* (4.9), C5\* (1.8), C6\* (-3.2), N1\* (-1.2), C7\* (6.5), C8\* (3.1), N2\* (-6.4)  
 (B) C1\* (1.2), C2\* (-0.6), C3\* (-0.4), C4\* (0.8), C5\* (-0.2), C6\* (-0.8), N1 (8.1), C7 (17.7), C8 (12.1), N2 (-1.7)  
 (C) N1\* (-2.7), C7\* (2.2), C8\* (0.9), N2\* (-3.4), C6\* (2.8), C1\* (0.2), C2 (3.6), C3 (13.3), C4 (19.0), C5 (13.0)  
 (D) N1\* (0.6), C1\* (-1.2), C6\* (1.2), N2\* (-0.6), C7 (9.6), C8 (8.2), C2 (-2.2), C3 (3.1), C4 (8.5), C5 (6.8)  
 (E) N1\* (-0.2), C7\* (0.4), C8\* (-0.4), N2\* (0.2), C1 (7.8), C2 (15.8), C3 (30.5), C4 (36.7), C5 (26.3), C6 (11.0)  
 (F) C02\* (11.8), C01\* (-8.3), N1\* (-3.6), N2\* (-2.6), C03\* (-9.4), C04\* (12.2)  
 (G) C02\*, C01\*, N1\*  
 (H) C04\*, C03\*, N2\*

Diederwinkel  $\varphi$  (°)

A,B	1,8	A,H	81,8	C,G	77,1	F,G	9,2
A,C	2,2	B,C	4,0	C,H	83,8	F,H	10,3
A,F	88,1	C,F	86,1	D,E	4,4	G,H	19,6
A,G	79,0						

## Bindungs-Torsionswinkel (°)

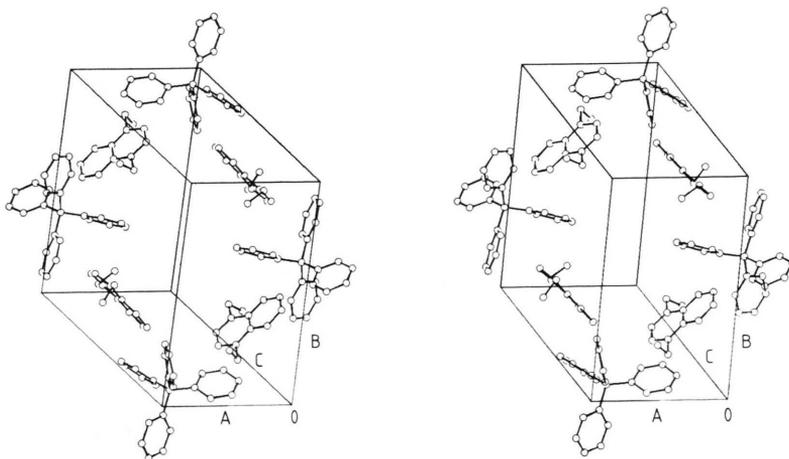
C1-N1-C01-C02	77,6(3)	C5-C6-N2-C03	- 3,4(4)	C6-C1-N1-C7	2,5(4)
C7-N1-C01-C02	-104,5(3)	C1-C6-N2-C03	177,4(3)	C1-N1-C7-C8	- 4,4(4)
C6-N2-C03-C04	81,6(4)	C7-C8-N2-C03	-179,0(3)	C4-C5-C6-N2	-180,0(2)
C8-N2-C03-C04	- 94,8(3)	N1-C7-C8-N2	0,9(4)	C5-C6-N2-C8	173,0(3)
C6-C1-N1-C01	-179,6(2)	C7-C8-N2-C6	4,5(4)	C7-N1-C1-C2	-176,0(3)
C8-C7-N1-C01	177,6(3)	C8-N2-C6-C1	- 6,2(4)	N1-C1-C2-C3	176,6(3)
C2-C1-N1-C01	1,9(4)	N2-C6-C1-N1	2,8(4)	C5-C6-C1-N1	-176,5(2)
				C2-C1-C6-N2	178,7(2)

<sup>a</sup> \* Kennzeichnet diejenigen Atome, durch welche die beste Ebene gelegt wurde; die Zahlen in Klammern geben die Abweichung (in pm) dieser und anderer Atome von der besten Ebene an; <sup>b</sup> das Vorzeichen des Torsionswinkels Atom 1-Atom 2-Atom 3-Atom 4 ist negativ, wenn bei einer Blickrichtung von 2 nach 3 die Bindung 1-2 durch Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn mit der Bindung 3-4 zur Deckung gebracht wird. In Klammern sind hier die Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben.

eine näherungsweise antiperiplanare Stellung zum Heterocyclus ein (Tab. IV: A,F 88,1°), entsprechend der Abweichung des Pyrazin-Sechsrings zur Wannenkongformation und zur Verminderung von peri-Wechselwirkungen [10b] beobachtet man eine

geringfügige „Abwendung“ der Ethylgruppen vom Benzolring (Tab. IV: Ebene (F)).

Bindungslängen und -winkel im Radikalkation von **2** sind in Einklang mit der Zwischenstellung zwischen einem Aromaten mit Naphthalin-Perimeter und der

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**.

zweifach reduzierten Dihydro-Form mit olefinischer (Endiamin-[20])Doppelbindung in 2,3-Position [12, 21]. Dementsprechend liegt auch die Bindungslänge C7–C8 mit 134,6(4) pm schon recht nahe am Doppelbindungsbereich. Wie Tab. V belegt, ist dies auch nahezu der gleiche Wert wie im 1,4-Dihydropyrazinium-Radikalkation [12], 1,4-Dihydropyrazine selbst besitzen  $d(\text{C}=\text{C})$  132–133 pm [16].

Die geometrischen Parameter im Tetraphenylborat-Anion liegen im zu erwartenden Bereich. Die Darstellung eines Ionenpaares im Kristall (Abb. 1) läßt allerdings schon erkennen, daß sich beide Ionen relativ nahe kommen. Mit C34–C1 337,8 pm, C22–C01 333,8 pm und C43–C7 331,5 pm werden Abstände erreicht, die bereits geringfügig unterhalb der Summe von *ca.* 340 pm der van der Waals-Radien liegen [22] und die im Falle des Salzes aus Methylviologen-Dikation (eine positive Ladung pro sechsgliedrigem Ring) und Tetraphenylborat als „nicht-kovalente bindende Wechselwirkung“ interpretiert wurden [23]. Maßgebend sollte hier jedoch vor allem das Redoxpotential des Kations im Vergleich zum Donor [24]  $\text{BPh}_4^-$  sein; die anodische Verschiebung der Potentiale in N,N'-Dialkylchinoxalinium-Redoxsystemen im Vergleich zum Pyrazi-

nium-System [10] würde zwanglos eine stärkere Ionenpaar-Wechselwirkung aus elektrostatischen Gründen erklären.

Der Vergleich zwischen **1–4** in Tab. V zeigt einige weitere charakteristische Strukturunterschiede: Deutlich verlängert sich die Bindung zwischen Ethylgruppe und Stickstoffzentren von **1** über **2** nach **3** und **4**; Ursache hierfür ist im wesentlichen die Wechselwirkung der Alkylgruppe mit einem (**2**) bzw. zwei (**3, 4**) peri-Wasserstoffatomen. Die gleiche Ursache gilt für die Aufweitung des Winkels C–N–C im Pyrazinring, die Bindungslängen und -winkel in diesem Ring zeigen im wesentlichen den Effekt der Benzanellierung (z. B. „Allyl“-Winkel > „Benzyl“-Winkel [25]).

Im Kristall von **2** befinden sich die Radikalkationen in zwei nahezu (88°) senkrecht zueinander angeordneten Orientierungen (Abb. 2). Der kleinste Abstand zwischen Kation-Atomen wird mit 382,5 pm zwischen C4(x,y,z) und C4(1-x,2-y,1-z) gefunden; zur Deckung kommen die Kationen nur mit einem  $a = 895,8$  pm entsprechenden Abstand. Für **1** wurden ebenfalls nur „Stapel“ mit sehr weit (1402,6 pm) voneinander entfernten Radikalkationen gefunden [12, 26], ähnliches gilt für **3** (>700 pm) [13]. In **4** dagegen findet eine gewisse Überlappung zwischen gegeneinander versetzten Phenazinium-Kationen bei einem Ebenenabstand von nur 347,3 pm statt [14].

Die relativ schwache gegenseitige Beeinflussung der Radikalkationen in **2** ergibt sich auch aus magnetischen und ESR-Untersuchungen des mikrokristallinen Festkörpers. Bei Raumtemperatur wird für **2** ein schmales ESR-Signal mit 0,18 mT peak-to-peak-Linienbreite gefunden, entsprechend einer erheblichen Austauschverschärfung [27] des sonst extensiv hyperfein aufgespaltenen ESR-Spektrums [10] an. Eine Spinpaarung findet jedoch nicht statt, wie auch eine Messung der Suszeptibilität von 4–300 K ergibt. Bei Raumtemperatur beträgt das magnetische Moment  $1,71 \mu_B$  und man beobachtet über den gesamten Temperaturbereich Curie-Weiss-Verhalten mit einem  $\theta = -2,83$  K.

Die offenbar auch beim Chinoxalinium-System noch nicht allzu wirksame Kation–Kation-Wechselwirkung läßt es daher attraktiv erscheinen, diese Radikalkationen – ähnlich wie diejenigen von N,N'-Dialkylphenazinen [28] oder die diamagnetischen Kationen monoalkylierter Chinoxaline [29] – als Gegenionen z. B. zu TCNQ-Radikalanion in niederdimensional strukturierten Festkörpern mit anisotropen physikalischen Eigenschaften einzusetzen.

Tab. V. Struktureller<sup>a</sup> und ESR-Vergleich von Radikalkation-Salzen **1–4**.

	<b>1</b> [12]	<b>2</b>	<b>3</b> [13]	<b>4</b> [14]
Bindungslängen [pm]				
N–C (Et)	146,6	149,45	153,0	151,5
N–C (Pyrazin)	137,1	137,5	139,1	138,4
C–C (Pyrazin):				
– „olefinisch“	134,0	134,6	–	–
– „aromatisch“	–	141,0	138,0	142,4
(ringverknüpfend)				
C–C (Benzolring)	–	138,5	138,2	139,1
Bindungswinkel [°]				
C–N–C (Ring)	117,7	119,6	121,1	121,4
C–C–N (Ring):				
– „olefinisch“	121,1	121,3	–	–
– „aromatisch“	–	118,9	119,4	121,5
(ringverknüpfend)				
C–C–C (Benzolring)	–	119,9	120,0	120,0
Abstand zwischen Kationen im Stapel [pm]	1402,6	895,8	853,1	347,3
$\Delta H_{pp}$ (ESR) <sup>b</sup> [mT]		0,38	0,18	2,4
			2,4	0,1

<sup>a</sup> Jeweils Mittelwerte; <sup>b</sup> Peak-to-Peak-ESR-Linienbreite bei Raumtemperatur für polykristalline Festkörper.

### Experimenteller Teil

ESR: Varian E9 im X-Band. – Suszeptibilität: SQUID-Suszeptometer SHE 905.

Das Radikalkation-Salz **2** wurde nach beschriebenen Verfahren [10b, 12] erhalten und durch langsames Abkühlen einer Acetonitril-Lösung kristallisiert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter Nujol ausgesucht und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Alle röntgenographischen Messungen erfolgten bei etwa  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> mit MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Die optimierten Winkelwerte  $2\theta$ ,  $\omega$  und  $x$  von 20 ausgesuchten Reflexen ( $20^{\circ} < \theta < 30^{\circ}$ ) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit  $\omega$ -Abtastung über einen Bereich von  $2^{\circ}$  und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen  $2^{\circ}$  und  $30^{\circ}/\text{min}$  variierte. Die Umrechnung der

Intensitäten in relative Strukturformfaktoren ist nach Standardmethoden durchgeführt worden. Die  $F_o$ -Werte waren dabei mit Gewichten versehen, für deren Berechnung die Standardabweichungen aufgrund der statistischen Fehler der Messung dienen. Auf eine Korrektur des Absorptionsfehlers konnte verzichtet werden. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Berechnungen mit den Programmsystemen X-Ray [30] auf der Rechneranlage CRAY-2 des Universitätsrechenzentrums sowie XTL [31] auf einem NOVA-1200-Rechner durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [32], bei Wasserstoffatomen diejenigen von Stewart, Davidson und Simpson [33] zugrunde.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Förderung dieser Arbeit.

- [1] G. W. H. Cheeseman und R. F. Cookson, in A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausg.): *Condensed Pyrazines* (Bd. 35 der Serie *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*), Wiley, New York (1979).
- [2] Vgl. G. M. Sheldrick, J. J. Guy, O. Kennard, V. Rivera und M. J. Waring, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1601.
- [3] P. Hemmerich, V. Massey, H. Michel und C. Schug, *Struct. Bonding* **48**, 93 (1982).
- [4] L. H. Hall, M. L. Bowers und C. N. Durfor, *Biochemistry* **26**, 7401 (1987) und dort zitierte Literatur.
- [5] W. Kaim, *Angew. Chem.* **95**, 201 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 171 (1983).
- [6] S. Hünig und H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92**, 1 (1980).
- [7] M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1151 (1970). Vgl. auch M. Schellenberg und H. P. Schlunke, *Chem. Unserer Zeit* **10**, 131 (1976).
- [8] D. Braun und G. Quarg, *Chem. Ztg.* **108**, 225 (1984).
- [9] W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1767.
- [10] a) W. Kaim, *Heterocycles* **23**, 1363 (1985);  
b) A. Schulz, W. Kaim und H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84**, 3207 (1988).
- [11] a) W. Kaim, *Chem. Ber.* **115**, 910 (1982);  
b) W. Kaim, S. Kohlmann, A. J. Lees und M. M. Zulu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [12] H.-D. Hausen, A. Schulz und W. Kaim, *Chem. Ber.* **121**, 2059 (1988).
- [13] H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, M. Scherz und J. Weiss, *Z. Naturforsch.* **33b**, 838 (1978).
- [14] K. Dietz, H. J. Keller, D. Nöthe und D. Wehe, *Z. Naturforsch.* **39b**, 452 (1984).
- [15] G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Herausg.): *Crystallographic Computing 3*, S. 175, Oxford University Press, Oxford (1985).
- [16] H.-D. Hausen, O. Mundt und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **296**, 321 (1985).
- [17] C. Bessenbacher und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **362**, 37 (1989).
- [18] Y. Kobayashi, Y. Itaka, R. Gottlieb und W. Pfeleiderer, *Acta Crystallogr.* **B33**, 2911 (1977).
- [19] W. Kaim, *Rev. Chem. Intermed.* **8**, 247 (1987).
- [20] C. Bessenbacher und W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **44b**, 511 (1989).
- [21] W. Kaim, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **109**, 277 (1984).
- [22] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [23] G. J. Moody, R. K. Owusu, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, J. D. R. Thomas und D. J. Williams, *Angew. Chem.* **99**, 939 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 890 (1987).
- [24] B. P. Sullivan, W. J. Dressick und T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **86**, 1473 (1982).
- [25] K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos und R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **47**, 1002 (1982).
- [26] A. Schulz, Dissertation, Universität Stuttgart (1989).
- [27] K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- [28] H. J. Keller und Z. G. Soos, *Top. Curr. Chem.* **127**, 169 (1985).
- [29] L. Firlej, A. Graja, A. Rajchel, K. Wozniak und T. M. Krygowski, *Phys. Status Solidi* **B140**, 437 (1987).
- [30] J. M. Stewart (Herausg.): *The X-Ray-System*, Version of 1976, Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, College Park (Maryland), University of Maryland (1976).
- [31] XTL/E-XTL-Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino, Kalifornien (1976).
- [32] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [33] R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [34] C.-K. Johnson, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations*, Oak Ridge (Tennessee), National Laboratory (1965).